

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248210

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4J		
11/02	P T G	7415-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-40058	(71)出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22)出願日	平成5年(1993)3月1日	(72)発明者	佐野 ゆかり 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72)発明者	清水 純子 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72)発明者	林 広子 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インク

(57)【要約】

【目的】 印字ムラが無く、さらには、印字濃度が高く、にじみの無い高品位な印字を得る。

【構成】 顔料と分散剤として親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体とを含むインクジェット記録用インクであって、インク中に含まれる顔料の重量 $W_p$ 、インク中に含まれる水溶性樹脂の重量 $W_r$ 、顔料分散に必要な分散剤の最小重量/顔料の重量で表わされる値Dが下記の式を満たす。

$$0.5 \times D \leq W_r / W_p \leq 1.0 \times D$$

さらに、上記インクに尿素及び/または糖類を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料と分散剤として親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体とを含むインクジェット記録用インクであって、インク中に含まれる顔料の重量 $W_p$ 、インク中に含まれる水溶性樹脂の重量 $W_r$ 、顔料分散に必要な分散剤の最小重量／顔料の重量で表わされる値Dが下記の式を満たすことを特徴とするインクジェット記録用インク。

$$0.5 \times D \leq W_r / W_p \leq 1.0 \times D$$

【請求項2】 尿素及び／または糖類を含むことを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は記録ヘッドのオリフィスから液滴を飛翔させて記録を行うインクジェット記録方式に好適な水系顔料分散インクジェット記録用インクに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は記録時の騒音が小さく高密度化が容易で、高速化が実現できるという利点を有しており、検討が進められている。従来インクジェット記録方式では信頼性確保のため水溶性染料を用いたインクが用いられてきた。しかし、レーザープリンタの普及により、インクジェットプリンタも高印字品質の要求が高まっている。そこで、レーザーで用いられてるトナーの顔料に着目してインクジェット用インクとして顔料の検討が行われている。しかし、水系の顔料インクは顔料粒子の比重と液媒体の比重の差により顔料が沈降、凝集して保存安定性に欠け、また、微小なノズルで目詰まりを起こすといった課題があり、いまだインクジェット用として確立されていないのが現状である。

【0003】 そこでそれらの課題を改良するために特開平4-18462号公報では平均粒径50nm以下のマイクロエマルジョンを用い、さらに平均分子量3000～30000の高分子分散剤を添加することで目詰まり性を改良したインクが提示されている。また、特開平4-110363号公報ではインク中の顔料とインク中の水溶性樹脂重量の比を分散に必要な最小量の1.2～1.5倍添加することによって保存安定性や吐出特性を改良したインクが提示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このようにインクジェット用インクとしての信頼性を満足させるべく改良を進めてきたが、高印字品質への要求の高まりや印字の多様化に伴い新たな課題が発生した。印字ムラという顔料インクに特有な現象である。印字ムラはグラフィック等の広範囲の印字を行うときはもちろん、キャラクタ印字を行う際にも見られる現象で、印字に濃淡が発生し印字品質を劣化させる。さらに、記録紙の種類によって印字ムラの発生や印字濃度に大きなばらつきがあり、高印字品

質、普通紙対応という点で染料インクに比べ十分満足いくレベルが得られていなかった。

【0005】 本発明はこの様な問題点を解決するためのものであり、液体インクにより文字・画像記録を行なうインクジェット記録装置において、記録紙によらず印字ムラが発生せず、さらにレーザー並の印字濃度の実現、にじみの無い高品位な印字品質が得られるインクを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のインクジェット記録用インクは、顔料と分散剤として親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体とを含むインクジェット記録用インクであって、インク中に含まれる顔料の重量 $W_p$ 、インク中に含まれる水溶性樹脂の重量 $W_r$ 、顔料分散に必要な分散剤の最小重量／顔料の重量で表わされる値Dが下記の式を満たすことを特徴とする。

$$【0007】 0.5 \times D \leq W_r / W_p \leq 1.0 \times D$$

さらに、尿素及び／または糖類を含むことを特徴とする。

【0008】 本発明者らは印字ムラという課題を解決するために検討を重ねた結果、顔料と分散剤の重量比が印字ムラの発生に影響を与え、さらに印字濃度の低下やにじみの発生に影響を与えていることを見いだした。

【0009】 従来筆記具用等に用いられている顔料分散液は分散性を満足させるために分散剤を必要量に対し過剰に添加することが一般的に行われており、分散剤を多量に添加することによって顔料表面に吸着せずに溶解した状態で過剰の分散剤がインク中に存在するために印字ムラ起こると考えられる。

【0010】 従って、従来一般的とされていた顔料と水溶性樹脂の重量比についてもインクとしての分散安定性、印字ムラ等に着目して評価しなおした結果、従来の顔料に対する分散剤量は過剰であり、本発明によってインクジェット記録用インクとしての適正分散剤量を見いだすに至った。

## 【0011】

【実施例】 本発明に用いるインクについて説明する。本発明に用いるインクは顔料と分散剤の添加比が特定範囲のものであり、さらに尿素及び／または糖類を含む。

【0012】 本発明における顔料としては、カーボンブラックが好ましく、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の通常従来公知の方法によって製造されたカーボンブラックを挙げることができ、例えば、MA7、MA8、MA100、MA600、#33、#40、#45、#52、#900、#2200B、#2300、CF9（以上三菱化成製）RAVEN760、780、1060、1080、1255（コロンビヤン・カーボン製）、REGAL330R、400R、660R、MOGUL L（キャボット製）、Color Black FW1、18、S150、S170、Printex

3

35 U (デグサ製) 等が挙げられる。

【0013】これらの顔料は本発明のインクに対して1~20重量%の割合で用いられる。好ましくは2~15重量%の割合で用いられる。

【0014】本発明のインクに用いられる分散剤としては親水性構造部分と疎水性構造部分とを共に有する重合体で、アミンまたは塩基を溶解させた水溶液に可溶であればどんなものでもよいが、重量平均が3000から50000、好ましくは10000~30000の範囲のものがよく、単独または2種類以上併用することも可能である。具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル-アクリル酸アルキルエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸-ハーフエステル共重合体、マレイン酸-無水マレイン酸共重合体、さらに、例えば、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のモノマーの共重合体を挙げることができる。

【0015】分散剤の含有量はそれぞれ用いる顔料、分散剤の種類によって式2で表されるDによって決まるが、そのDに対して式1で表される範囲で添加される。前記式1の範囲よりも少ないと分散安定性が悪化し、顔料の沈降が生じてしまい、逆に樹脂の含有量が上記範囲よりも多いと印字ムラ、さらに、にじみの発生、印字濃度の低下といった印字品質の劣化が起ってしまう。

【0016】

$$0.5 \times D \leq W_r / W_p \leq 1.0 \times D \quad \cdots \text{式1}$$

D=顔料分散に必要な分散剤の最小重量/顔料の重量  
 $\cdots \text{式2}$

分散剤を溶解させるために使用する中和剤としては、アンモニア水やアミン類はモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、アミノメチルポロパノール、モルホリン、塩基類はNaOH、KOH、LiOH等を使用することができる。

【0017】中和剤の添加量は樹脂の酸化度及び分子量より算出され、算出された量の1.35倍以上添加することが好ましい。

【0018】式2で表されるDについてくわしく説明する。Dの測定は下記のように行う。

【0019】100mlの純水に25%のアンモニア水を3ml加え、約1500~2500rpmの速度で攪

4

拌しながら25gの顔料粉末を加える。次に8000~12000rpmに回転速度を上げ、全体が均一になるまで分散を行う。試料が均一な状態になったら、所定の濃度の分散剤溶液を滴下しながら試料の粘度を測定していく。分散剤溶液が少ないうちは試料溶液は高粘度を示すが、分散剤が顔料に吸着するにつれ、粘度が下がり、そのまま滴下を続けると再び粘度が上昇する。

【0020】Dはこの時の粘度が最も低い点の顔料に対する分散剤量である。

【0021】顔料分散液の調製方法としては、はじめに分散剤、アミン（あるいは塩基）、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し攪拌した後、ボールミル、サンドミル、アトライター、ローミル、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、パールミル、ジェットミル、オングミル等の分散機を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。尚、本発明において所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする、粉碎メディアの充填量を大きくする、また処理時間を長くする、粉碎後フィルターや遠心濾過機で分級するなどの手法を用いる。

【0022】さらに、この分散液に後述する成分を加え攪拌し記録液とする。

【0023】また本発明のインクには糖や尿素を添加する。インクに糖や尿素を添加することによって、顔料の表面に糖や尿素が吸着し、親水基に覆われるため微分散が容易になり、分散安定性が高くなり、インクジェット記録用インクとしての信頼性を確保できる。具体的には尿素やスクロース、マルチトール、イノシトール等で単独または2種以上併用して用いる。添加量は0.5~20重量%の範囲で、好ましくは1~15重量%の範囲で用いられる。

【0024】本発明のインクは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の水溶性有機溶剤と併用されるのが好ましく、インク中

に1~40重量%、好ましくは2~30重量%の範囲で含有される。

【0025】又、必要に応じて紙への定着性を向上させるために樹脂エマルジョンやインク物性を調節するための粘度調整剤や表面張力調整剤、pH調整剤等の添加剤や、防カビ剤、防腐剤を適宜添加することができる。

【0026】以下、実施例・比較例を挙げることににより本発明を具体的に説明するが、本例が本発明を限定するものではない。

【0027】〔実施例1〕分散剤としてスチレン-アクリル酸共重合体（酸価120、分子量10000）、また、カーボンブラックをMA7（三菱化成工業（株）製）とし、前記の手段により、この分散剤とカーボンブラックのDを測定したところ0.18であった。

【0028】（顔料分散液の調製）

カーボンブラック MA7	15重量%
スチレン-アクリル酸共重合体	1.44重量%
アンモニア水（15%溶液）	0.5重量%
エチレングリコール	3.3重量%
純水	79.76重量%

顔料を以外の上記成分を混合し、70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に上記カーボンブラックを加え、サンドミル（安川製作所製）でガラスビーズ（直径1.7mm）を分散溶液の1.5倍量（重量）を充填し、2時間分散させた後ビーズを取り除き、15000rpmで20分間遠心分離処理を行い、さらに、8μmメンブレンフィルターで濾過し粗大粒子及びごみを除去して顔料分散液とした。

【0029】（インク調製）

上記顔料分散液	24.2重量%
SAE1014	2.25重量%
（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン 固形分40%、日本ゼオン（株）製）	
尿素	10重量%
エタノール	5重量%
純水	58.55重量%

上記成分を混合し1時間攪拌しインクとした。

【0030】〔実施例2〕分散剤としてスチレン-マレイン酸共重合体（酸価180、平均分子量10000）、また、カーボンブラックをMA7（三菱化成工業（株））とし、前記の手段により、この分散剤とカーボンブラックのDを測定したところ0.2であった。

【0031】（顔料分散液調製）

カーボンブラック MA7	13重量%
スチレン-マレイン酸共重合体	1.35重量%
アミノメチルプロパノール	0.1重量%
エチレングリコール	3重量%
純水	82.55重量%

顔料以外の上記成分を混合し、70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に上記カーボンブラック

を加え、サンドミル（安川製作所製）でジルコニウムビーズ（直径1.2mm）を分散溶液の0.8倍量（重量）を充填し、2時間分散させた後ビーズを取り除き、12000rpm、20分間遠心分離処理を行い、さらに8μmのメンブレンフィルターで粗大粒子及びごみを除去して顔料分散液とした。

【0032】（インク調製）

上記顔料分散液	23.1重量%
マイクロエマルジョンE-1002	10重量%
（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン 固形分19.9%、日本ペイント（株）製）	
尿素	2重量%
ジエチレングリコール	10重量%
エタノール	4重量%
純水	50.9重量%

上記成分を混合し1時間攪拌しインクとした。

【0033】〔実施例3〕分散剤としてスチレン-アクリル酸共重合体（酸価120、分子量10000）、また、カーボンブラックを#40（三菱化成工業（株）製）とし、前記の手段により、この分散剤とカーボンブラックのDを測定したところ0.185であった。

【0034】（顔料分散液の調製）

カーボンブラック #40	10重量%
スチレン-アクリル酸共重合体	1.16重量%
ジメチルアミン	0.4重量%
ジエチレングリコール	2.8重量%
純水	85.64重量%

顔料以外の上記成分を混合し、70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に上記カーボンブラックを加え、実施例1と同様に顔料分散液を調製した。

【0035】（インク調製）

上記顔料分散液	40重量%
サイピノールSK-200	2.7重量%
（アクリル系樹脂、固形分49.5%、 サイデン化学（株）製）	
スクロース	5.6重量%
グリセリン	10重量%
2-プロパノール	2.5重量%
純水	39.2重量%

上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを調製した。

【0036】〔実施例4〕分散剤としてスチレン-無水マレイン酸共重合体（酸価130、分子量10000）、また、カーボンブラックをRaven 1080（コロニヤン・カーボン（株）製）とし、前記の手段により、この分散剤とカーボンブラックのDを測定したところ0.19であった。

【0037】（顔料分散液の調製）

カーボンブラック Raven 1080	12重量%
スチレン-無水マレイン酸共重合体	1.81重量%
アミノメチルプロパノール	0.9重量%

7

エチレングリコール 3.5重量%  
 純水 81.79重量%

実施例2と同様に顔料分散液を調製した。

【0038】(インク調製)

上記顔料分散液 33.3重量%  
 ブライマルAC-19 5.4重量%

(アクリル系樹脂エマルジョン、固形分44.5%、  
 ロームアンドハースCo.製)

ポリエチレングリコール#200 10重量%  
 エタノール 5重量%

純水 46.3重量%  
 上記成分を混合し、1時間攪拌しインクを調製した。

【0039】[比較例1]

(顔料分散液の調製)

カーボンブラック MA7 15重量%  
 (三菱化成工業(株)製)

スチレン-アクリル酸共重合体 3.27重量%  
 (酸価120、分子量10000)

アンモニア 0.5重量%  
 エチレングリコール 3.3重量%

純水 77.93重量%  
 実施例1と同様に分散液を調製した。

【0040】(インク調製)

上記顔料分散液 24.2重量%  
 SAE1014 2.25重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン  
 固形分40%、日本ゼオン(株)製)

尿素 10重量%  
 エタノール 5重量%

純水 58.55重量%  
 上記成分を混合し1時間攪拌しインクとした。

【0041】[比較例2]

(顔料分散液調製)

カーボンブラック MA7 13重量%  
 スチレン-マレイン酸共重合体 0.68重量%

(酸価180、平均分子量10000)

アミノメチルプロパノール 0.1重量%  
 エチレングリコール 3重量%

純水 83.22重量%  
 実施例2と同様の手順で顔料分散液を調製した。

【0042】(インク調製)

上記顔料分散液 23重量%  
 マイクロエマルジョンE-1002 10重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン  
 固形分19.9%、日本ペイント(株)製)

尿素 2重量%  
 ジエチレングリコール 10重量%

エタノール 4重量%  
 純水 51重量%  
 上記成分を混合し1時間攪拌しインクとした。

8

【0043】[比較例3]

(顔料分散液の調製)

カーボンブラック MA7 15重量%

スチレン-アクリル酸共重合体 1.44重量%

アンモニア 0.5重量%

エチレングリコール 3.3重量%

純水 79.76重量%

実施例1と同様の手順で顔料分散液を調整した。

【0044】(インク調製)

10 上記顔料分散液 24.2重量%

SAE1014 2.25重量%

(スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン  
 固形分40%、日本ゼオン(株)製)

エタノール 5重量%

純水 68.55重量%

上記成分を混合し1時間攪拌しインクとした。

【0045】以上得られたインクを用いて以下に示す評価を行った。

【0046】印字ムラ

20 以下に示す4紙に自社試作機(360dpi、駆動周波数7KHz、ドット径110μm)でベタ印字を行い、以下の判断基準にしたがって評価した。

【0047】記録紙

①Xerox P(富士ゼロックス(株)商標)

②Ricopy 6200(リコー(株)商標)

③Xerox 4024(Xerox Co.商標)

④Neenah Bond(Kimberly-Clark Co.商標)

評価

30 ○:4紙とも印字ムラ無し

×:1紙以上の紙で印字ムラ有り

印字濃度(OD値)

上記4紙に自社試作機(360dpi、駆動周波数7KHz、ドット径110μm)で印字を行い、反射OD値をMacbeth PCMIIで測定し、4紙の平均値で評価した。

【0048】○:OD値1.4以上

×:OD値1.4未満

印字品質(にじみ)

40 代表的な汎用普通紙のXerox P及び代表的な再生紙のXerox R(富士ゼロックス(株)商標)に自社試作機(360dpi、駆動周波数7KHz、ドット径110μm)で印字を行い、にじみの有無を次の判断基準にしたがって評価した。

【0049】○:にじみがなく鮮明な印字

△:ひげ状のにじみが発生する

×:文字の輪郭がはっきりしないほどにじむ

保存安定性

インク50ccをラボランスクリュウ管瓶(井内盛栄堂(株)商標)に採取し、50℃にて2カ月間放置した後

顔料の沈降・凝集の有無を調べた。

【0050】○：沈降・凝集無し

△：沈降はみられないが凝集がある

×：沈降・凝集有り

粘度

\* B型粘度計（東京計器（株））で20℃における粘度を測定した。

【0051】上記の評価結果を表1に示す。

【0052】

\* 【表1】

イノ種類	印字ムラ	OD値	印字品質 (にじみ)		保存安定性	粘度	D	W <sub>r</sub> /W <sub>o</sub>	(II)式による W <sub>r</sub> /W <sub>o</sub> の範囲
			XeroxP	XeroxR					
実施例1	○	○	○	○	○	2.23	0.18	0.096	0.09~0.18
実施例2	○	○	○	○	○	2.24	0.2	0.104	0.1~0.2
実施例3	○	○	○	○	○	2.38	0.185	0.116	0.093~0.185
実施例4	○	○	○	○	○	2.46	0.19	0.151	0.095~0.19
比較例1	×	×	△	△	○	3.47	0.18	0.218	0.09~0.18
比較例2	×	○	○	○	×	3.59	0.2	0.052	0.1~0.2
比較例3	○	○	○	○	△	2.21	0.18	0.096	0.09~0.18

【0053】表1より明らかなように、比較例1の様に顔料に対して分散剤の量が多すぎる場合は印字ムラ、印字濃度、にじみが劣化する。又、比較例2のように顔料に対して分散剤量が少なすぎる場合、保存安定性が劣化してしまう。比較例3のように尿素有添加しないと印字ムラやにじみに関しては満足できるレベルであるが、保存安定性に不安が残る。しかし、実施例1~4の様に顔料と分散剤の重量比が式1の範囲で、かつ糖または尿素

を含んだインクは印字ムラが無くさらには、印字濃度が高く、にじみの無い高品位な印字が得られた。

30 【0054】

【発明の効果】以上説明したように、顔料と分散剤の重量比が式1の範囲で、かつ糖または尿素を含んだインクにより、印字ムラが無く、さらには、印字濃度が高く、にじみの無い高品位な印字品質が得られる。